

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

記録原本

1/4

特許協力条約に基づく国際出願願書

SF-643

原本（出願用） - 印刷日時 1999年09月28日（28.09.1999）火曜日 11時09分14秒

0	受理官庁記入欄 国際出願番号	PCT/JP 99/05273
0-1		
0-2	国際出願日	28.09.99
0-3	(受付印)	PCT International Application 日本国特許庁
0-4	この特許協力条約に基づく国際出願願書(様式 - PCT/R0/101)は、 0-4-1 右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.84 (updated 01.06.1999)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (R0/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	SF-643
I	発明の名称	フェノール類のオルソアルキル化触媒およびその触媒を用いるオルソアルキル化フェノール類の製造方法
II	出願人	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
II-1	この欄に記載した者は	すべての指定国 (all designated States)
II-2	右の指定国についての出願人である。	
II-4ja	氏名(姓名)	東 充廣
II-4en	Name (LAST, First)	AZUMA, Mitsuhiro
II-5ja	あて名:	641-0007 日本国 和歌山県 和歌山市 小雑賀2丁目5番115号 本州化学工業株式会社 総合研究所内
II-5en	Address:	c/o HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. Research Center 5-115, Kozaika 2-chome, Wakayama-shi, Wakayama 641-0007 Japan
II-6	国籍(国名)	日本国 JP
II-7	住所(国名)	日本国 JP
II-8	電話番号	073-422-8174
II-9	ファクシミリ番号	073-436-6291

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 1999年09月28日（28.09.1999）火曜日 11時09分14秒

III-1	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) すべての指定国 (all designated States) 田中 正光 TANAKA, Masamitsu 641-0007 日本国 和歌山県 和歌山市 小雑賀2丁目5番115号 本州化学工業株式会社 総合研究所内 c/o HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. Research Center 5-115, Kozaika 2-chome, Wakayama-shi, Wakayama 641-0007 Japan
III-1-1	この欄に記載した者は	
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	
III-1-4ja	氏名 (姓名)	
III-1-4en	Name (LAST, First)	
III-1-5ja	あて名:	
III-1-5en	Address:	
III-1-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-1-7	住所 (国名)	日本国 JP
III-2	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) すべての指定国 (all designated States) 江川 健志 EKAWA, Kenji 641-0007 日本国 和歌山県 和歌山市 小雑賀2丁目5番115号 本州化学工業株式会社 総合研究所内 c/o HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. Research Center 5-115, Kozaika 2-chome, Wakayama-shi, Wakayama 641-0007 Japan
III-2-1	この欄に記載した者は	
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	
III-2-4ja	氏名 (姓名)	
III-2-4en	Name (LAST, First)	
III-2-5ja	あて名:	
III-2-5en	Address:	
III-2-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-2-7	住所 (国名)	日本国 JP

特許協力条約に基づく国際出願願書

SF-643

原本（出願用） - 印刷日時 1999年09月28日 (28. 09. 1999) 火曜日 11時09分14秒

IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。	代理人 (agent)
IV-1-1ja	氏名 (姓名)	鈴木 俊一郎
IV-1-1en	Name (LAST, First)	SUZUKI, Shunichiro
IV-1-2ja	あて名:	141-0031 日本国 東京都 品川区 西五反田七丁目 1 3 番 6 号五反田山崎ビル 6 F 鈴木国際特許事務所
IV-1-2en	Address:	SUZUKI & ASSOCIATES Gotanda Yamazaki Bldg. 6F, 13-6, Nishigotanda 7-chome, Shinagawa-ku, Tokyo 141-0031 Japan
IV-1-3	電話番号	03-3491-3161
IV-1-4	ファクシミリ番号	03-3491-3166
IV-1-5	電子メール	ssinpat@bf.mbn.or.jp
V	国の指定	
V-1	広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	---
V-2	国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	US
V-5	指定の確認の宣言 出願人は、上記の指定に加えて、規則4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約のもとで認められる他の全ての国の指定を行う。ただし、V-6欄に示した国の指定を除く。出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日から15月が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。	
V-6	指定の確認から除かれる国	なし (NONE)
VI-1	先の国内出願に基づく優先権主張	
VI-1-1	先の出願日	1998年09月28日 (28. 09. 1998)
VI-1-2	先の出願番号	特願平10-273160
VI-1-3	国名	日本国 JP
VI-2	優先権証明書送付の請求 上記の先の出願のうち、右記の番号のものについては、出願書類の認証謄本を作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁に対して請求している。	VI-1
VII-1	特定された国際調査機関 (ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)

特許協力条約に基づく国際出願願書

SF-643

原本（出願用） - 印刷日時 1999年09月28日（28. 09. 1999）火曜日 11時09分14秒

VIII	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
VIII-1	願書	4	-
VIII-2	明細書	20	-
VIII-3	請求の範囲	2	-
VIII-4	要約	1	sf-643. txt
VIII-5	図面	0	-
VIII-7	合計	27	
	添付書類	添付	添付された電子データ
VIII-8	手数料計算用紙	✓	-
VIII-9	別個の記名押印された委任状	✓	-
VIII-16	PCT-EASYディスク	-	フレキシブルディスク
VIII-17	その他	納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面	-
VIII-17	その他	国際事務局の口座へ振込を証明する書面	-
VIII-17	その他	優先権書類送付請求書	-
VIII-18	要約書とともに提示する図の番号		
VIII-19	国際出願の使用言語名:	日本語 (Japanese)	
IX-1	提出者の記名押印		
IX-1-1	氏名(姓名)	鈴木 俊一郎	

受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	28.09.99
10-2	図面:	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であってその後期間内に提出されたものの実際の受理の日 (訂正日)	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない	

国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	08 OCTOBER 1999	(08. 10. 99)
------	-----------	-----------------	----------------

明 細 書

フェノール類のオルソアルキル化触媒およびその触媒を用いる
オルソアルキル化フェノール類の製造方法

技 術 分 野

本発明は、フェノール類のオルソ位をアルキル化する触媒（オルソアルキル化触媒と称する）およびその触媒を用いるオルソアルキル化フェノール類の製造方法に関し、さらに詳しくは、少なくとも一つのオルソ位に水素原子を有するフェノール類をアルキルアルコール類にてアルキル化することによりオルソアルキル化フェノール類を製造できる、フェノール類のオルソアルキル化触媒、およびそのオルソアルキル化フェノール類の製造方法に関する。

背 景 技 術

オルソアルキル化フェノール類としては、たとえばポリフェニレンオキサイド樹脂の製造のための原料である2,6-キシレノール、ビタミンEの合成原料である2,3,6-トリメチルフェノール、医薬品、樹脂、各種添加剤、工業薬品等の原料や中間体として、*o*-クレゾール、2,5-キシレノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,4,6-トリメチルフェノール、メチルヒドロキノン等が工業的に用いられている。

従来、アルキル化触媒の存在下に、アルキルアルコール類によって、少なくとも一つのオルソ位に水素原子を有するフェノール類を

オルソアルキル化する方法は、既に知られている。このような方法においては、触媒として酸化マグネシウム単独からなる触媒、銅で被覆された酸化マグネシウムからなる触媒、または酸化マグネシウムと助触媒であるマンガン塩を基剤とする触媒の存在下に、フェノール類に気相中でアルキルアルコール類を反応させている。

酸化マグネシウム単独からなる触媒として、塩基性炭酸マグネシウム粉を圧縮成形した後、か焼することによって調製される酸化マグネシウム触媒が特公昭 4 2 - 6 8 9 4 号公報に記載されている。

銅で被覆された酸化マグネシウムからなる触媒として、酸化マグネシウム、およびこの酸化マグネシウムを基にして約 0. 1 重量% の銅を含有し、この銅が超顕微鏡的厚さの層の形で元素の形で、または化学的に結合した形で酸化マグネシウム上に付着してなる触媒組成物が特開昭 5 9 - 2 2 8 9 4 0 号公報に記載されている。この触媒組成物は、約 5 0 ~ 1 0 0 ℃ で、か焼したとき酸化マグネシウムを生成する実質的に水不溶性のマグネシウム試薬（酸化マグネシウム、水酸化マグネシウムおよび炭酸マグネシウムの少なくとも 1 種）の少なくとも 1 種の銅塩の水溶液中のスラリーを調製し、スラリー中の銅含有率をコントロールすることにより、超顕微鏡的厚さの銅被覆層を有するマグネシウム含有固体層を調製し、この固体層を乾燥し、か焼することによって調製される。

酸化マグネシウムと助触媒であるマンガン塩を基剤とする触媒として、酸化マグネシウムと硫酸マンガンとからなる触媒が特公昭 4 6 - 2 1 3 7 1 号公報に記載されている。この触媒は、酸化マグネシウムを粉碎して硫酸マンガンと混合するか、あるいは酸化マグネ

シウムに硫酸マンガンを含浸させ、乾燥させた後、成形し、か焼することによって調製される。

上記のような従来より知られている酸化マグネシウムを含むフェノール類のオルソアルキル化触媒は、たとえばフェノールを原料として、2,6-キシレノールを製造するために工業的に使用されており、ある程度まで、その目的を達成しているが、酸化マグネシウムを含む触媒は、本質的に劣化を伴うものであり、工業的観点からは、更なる触媒性能の向上が望まれている。

そこで、本願出願人は、特開平7-265710号公報において、従来の酸化マグネシウムを含む触媒よりも更に触媒性能が向上した高選択性の触媒として、(a)シュウ酸マンガんと、(b)フェノール樹脂微粒子と、(c)塩基性炭酸マグネシウムおよび酸化マグネシウムから選ばれる少なくとも1種のマグネシウム化合物との乾燥混合物からなる触媒前駆体をか焼してなるフェノール類のオルソアルキル化触媒を開示した。

しかしながら、この触媒よりも更に高活性・高選択性で触媒寿命が長く、かつ安定しているフェノール類のオルソアルキル化触媒、およびその触媒を用いるオルソアルキル化フェノール類の製造方法の出現が望まれている。

本発明は、高活性・高選択性で触媒寿命が長く、かつ安定しているフェノール類のオルソアルキル化触媒、およびその触媒を用いるオルソアルキル化フェノール類の製造方法を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明に係るフェノール類のオルソアルキル化触媒は、

塩基性炭酸マグネシウム（a）および酸化マグネシウム（b）を含有し、かつ塩基性炭酸マグネシウム（a）と酸化マグネシウム（b）との混合重量比（a）／（b）が20／80～80／20の範囲にある触媒前駆体をか焼してなることを特徴としている。

また、本発明に係るオルソアルキル化フェノール類の製造方法は、

上記の、本発明に係るフェノール類のオルソアルキル化触媒の存在下に、フェノール類とアルキルアルコール類とを気相反応させることにより、オルソアルキル化フェノール類を製造することを特徴としている。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明に係るフェノール類のオルソアルキル化触媒、およびその触媒を用いるオルソアルキル化フェノール類の製造方法について説明する。

オルソアルキル化触媒

まず、本発明に係るフェノール類のオルソアルキル化触媒について説明する。

本発明に係るフェノール類のオルソアルキル化触媒は、塩基性炭酸マグネシウム（a）、酸化マグネシウム（b）および必要に応じてシュウ酸マンガン（c）を含有する触媒前駆体をか焼してなる。

〔塩基性炭酸マグネシウム（a）〕

本発明で用いられる塩基性炭酸マグネシウム（a）は、通常、工

業的に得られる微粉末が好適であり、市販されている軽質、重質いずれの製品も使用することができる。中でも、重質炭酸マグネシウムを用いるのが好ましい。

本発明の触媒前駆体の調製において、塩基性炭酸マグネシウム（a）は、塩基性炭酸マグネシウム（a）と酸化マグネシウム（b）との混合重量比（(a)/(b)）で20/80～80/20、好ましくは20/80～70/30、さらに好ましくは30/70～60/40の割合で用いられる。

〔酸化マグネシウム（b）〕

本発明では、酸化マグネシウム（b）は、触媒前駆体の調製においては、バインダー（結合剤）成分として用いられ、そして、か焼後は触媒成分として機能する。具体的には、軽焼マグネシアが用いられる。なかでも、活性の低いもの、例えばヨウ素価で10～100のものが触媒前駆体の成形性の点で好ましい。

本発明の触媒前駆体の調製において、酸化マグネシウム（b）は、塩基性炭酸マグネシウム（a）と酸化マグネシウム（b）との混合重量比（(a)/(b)）で、20/80～80/20、好ましくは20/80～70/30、さらに好ましくは30/70～60/40の割合で用いられる。酸化マグネシウム（b）を上記混合重量比で用いると、触媒前駆体をたとえばペレット状に成形し、か焼してなる触媒成形体（触媒ペレット）において、触媒粒子間の結合強度のバラツキが非常に少なくなるため、触媒寿命が長く、かつ安定している触媒を得ることができる。従来、低温で高活性を示す酸化マグネシウム系のオルソアルキル化触媒は、触媒前駆体成型時の発熱が大

きく、ペレット化するのが難しい。更に、触媒ペレット中の触媒粒子間の結合強度が低下し易く、使用している間に触媒成形体が崩れて粉末化し空隙率が低下し触媒機能が失われるという問題がある。一方、触媒粒子間の結合強度が十分でその低下が殆ど認められないようなオルソアルキル化触媒は、活性が低いため、触媒の再生あるいは触媒の入れ替え等の時期が早くなり、その結果、製造装置の稼働時間が短くなるという問題がある。本発明に係るフェノール類のオルソアルキル化触媒は、上記のような相反する問題を、触媒前駆体の調製において、塩基性炭酸マグネシウム（a）と酸化マグネシウム（b）を、上記のような割合で混合することによって解決した。

〔シュウ酸マンガン（c）〕

本発明で必要に応じて用いられるシュウ酸マンガン（c）は、助触媒であり、均質混合性の点から微粉末のシュウ酸マンガンが好ましく、水和物、無水和物のいずれでもよい。

このようなシュウ酸マンガン（c）は、本発明の触媒前駆体の調製において、必要に応じて、塩基性炭酸マグネシウム（a）および酸化マグネシウム（b）の合計100重量%に対して、0.1重量%以上、好ましくは0.1～10重量%の量で用いられる。

〔触媒の調製〕

本発明に係るフェノール類のオルソアルキル化触媒は、たとえば所定量の塩基性炭酸マグネシウム（a）、酸化マグネシウム（b）、および必要に応じてシュウ酸マンガン（c）をブレンダー等の機械的混合機等で乾式混合して均質に分散させた後（触媒前駆体）、水を添加して混練し、得られた混練物を押出し成形法等の方法で、た

例えばペレット状の成形体を調製し、次いで、得られた成形体（触媒前駆体のペレット）をか焼処理して賦活化することによって調製される。

なお、上記触媒前駆体の調製に際し、塩基性炭酸マグネシウム（a）、酸化マグネシウム（b）およびシュウ酸マンガン（c）の他に、必要に応じて、グラファイト、ステアリン酸マグネシウム等の従来公知の通常の成形助剤を、本発明の目的を損なわない範囲で使用する事ができる。このような成形助剤は、必要に応じて、塩基性炭酸マグネシウム（a）および酸化マグネシウム（b）の合計100重量%に対して、通常0.1～5重量%の量で用いられる。

か焼処理は、活性触媒を得るために、上記触媒前駆体からなる成形体を少なくとも300℃、通常は300～500℃、好ましくは350～500℃の温度範囲で加熱すればよく、特に、本発明においては、分子状酸素の不存在下に、触媒前駆体の成形体を上記温度で加熱することが好ましい。このような条件下で触媒前駆体の賦活化を達成するのは、通常24時間以内のか焼処理で十分である。

本発明においては、上記か焼処理は、分子状酸素が共存しない雰囲気下に行なうことが好ましく、通常、不活性気体中、たとえば窒素気流下で行なうのがよい。また、フェノール類のオルソアルキル化反応において用いる原料、すなわちフェノール類、アルキルアルコール類またはこれらの混合物の蒸気を、か焼処理雰囲気下に流通させることもできる。触媒前駆体のか焼処理による賦活に際して、か焼処理雰囲気下に分子状酸素が存在する場合には、燃焼反応が起こるため十分な触媒性能を得ることはできず、得られる触媒は、触媒

活性が低下するとともにその機械的強度も低下し、触媒寿命が短くなる。

本発明においては、触媒前駆体のか焼処理による賦活化の操作は、触媒前駆体の成形体を反応器に充填するに先立って行なうことができるし、また、触媒前駆体の成形体を反応器に充填した後、反応器内で行なうこともできる。一般には、触媒前駆体の成形体を反応器に充填した後、か焼処理し賦活化するのが工業的に有利である。たとえば触媒前駆体の成形体を反応器に充填し、これを触媒前駆体の賦活化のために必要な所望の温度に予熱した窒素または供給原料混合物の蒸気と接触させることによって、触媒前駆体をか焼処理し賦活化することができる。

このようにして、触媒前駆体をか焼することによって、シュウ酸マンガン（c）の脱炭酸、塩基性炭酸マグネシウム（a）の脱水と脱炭酸等が起こって形成される触媒前駆体が賦活化されるとともに、形成される触媒中に細孔が形成されるので、より一層大きい触媒表面積を得ることができる。一般に、触媒は、 $25 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の表面積を有することが好ましく、特に $25 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲が好適であるが、本発明に従って、上記条件下にか焼することによって、通常、上記表面積を容易に得ることができる。

上記のようにして得られるオルソアルキル化触媒は、触媒100重量％に対して、マンガンをも0.1重量％以上、好ましくは0.2～5重量％の量で含有している。

オルソアルキル化フェノール類の製造方法

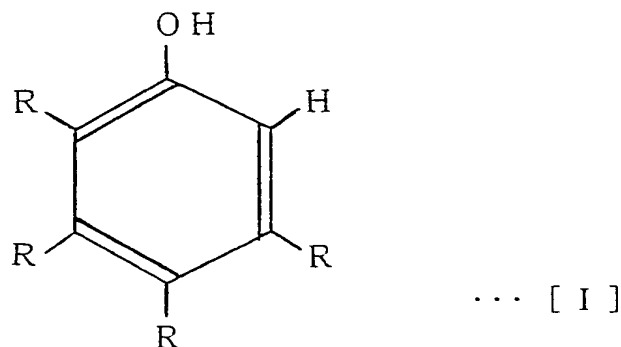
次に、上述したようにして得られる触媒を用いるオルソアルキル

化フェノール類の製造方法について説明する。

上述したような、本発明に係るフェノール類のオルソアルキル化触媒は、フェノール類のオルソアルキル化において、芳香環上のアルキル置換達成とその継続に有効に作用する。

本発明に係るオルソアルキル化フェノール類の製造方法は、本発明に係るフェノール類のオルソアルキル化触媒の存在下に、フェノール類とアルキルアルコール類とを気相反応させることにより、オルソアルキル化フェノール類を製造する方法である。

本発明で用いられるフェノール類としては、たとえば、次の一般式〔I〕で表わされる化合物などが挙げられる。



一般式〔I〕において、Rは、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、またはヒドロキシル基を示す。

上記アルキル置換フェニル基におけるアルキル基は、通常、炭素原子数1～12のアルキル基である。

好ましいRは、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、ヒドロキシル基またはメチル置換フェニル基である。

したがって、このようなフェノール類の好ましい具体例としては、たとえばフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、ハイドロキノン、レゾルシンなどが挙げられる。本発明においては、これらのフェノール類は、単独で、あるいは必要に応じて2種以上の混合物として用いることができる。

本発明でアルキル化剤として用いられるアルキルアルコール類は、炭素原子数1～16のアルキルアルコール類、好ましくは炭素原子数1～12のアルキルアルコール類、特に好ましくは炭素原子数1～6のアルキルアルコール類であり、分岐鎖状または直鎖状または脂環式の飽和アルコールである。具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、シクロヘキシルメチルアルコールなどが挙げられる。これらの中では、特にメチルアルコールが最も好ましく用いられる。すなわち、本発明の方法は、オルソメチル化フェノール類の製造に好適である。

これらのアルキルアルコール類は、通常、反応において過剰に供給されるので、反応後に回収され、再使用される。その際に副生物として、そのアルコール類に対応するエーテル体も回収されるが、これもアルキル化剤として有効に用いることができる。

本発明に係るオルソアルキル化フェノール類の製造方法をより具体的に説明する。フェノール類とアルキルアルコール類とからなる原料混合物を予熱器で気化し、これを反応器内へ導入する。反応器内には、上述したような賦活化された、本発明のオルソアルキル化触媒が充填されており、その系内温度は、 $350 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $350 \sim 550^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $430 \sim 550^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度に加熱制御されている。

本発明においては、反応温度は、主としてモノ-*o*-アルキル置換フェノール類を製造する目的の場合には、比較的低い温度が好ましく、また、主として2,6-ジアルキル置換フェノール類を製造する目的の場合には、高い温度が好ましい。しかしながら、反応温度を 550°C 以上の高温にするときは、用いるアルキルアルコール類の熱分解が加速され、アルコール類の不必要な損失を招くため好ましくない。

所望のオルソアルキル化フェノール類の収率を最大にするためには、アルキル化すべきフェノール類の芳香環上のオルソ位置1つ当たり、少なくとも1モル以上、好ましくは1～3モルのアルキルアルコール類を用いる。たとえば1分子当たりの2つのオルソ水素を有する*m*-クレゾールをメチル化して2,3,6-トリメチルフェノールを製造する場合には、*m*-クレゾール1モル当たり、2～6モルのメチルアルコールを用いることが好ましい。他のアルキル化すべきフェノール類の芳香環上のオルソ位置1つ当たりのアルキルアルコール類の量が3モルを超えると、目的とするモノまたはジアルキル置換フェノール類の収率が高くなるが、同時に、目的としない

高次アルキル化生成物も増加するため好ましくない。

本発明に係る工業的なオルソアルキル化フェノール類の製造方法においては、アルキルアルコール類／フェノール類のモル比は、回収して再使用すべき未反応の原料の量を最小にするとともに、目的とするオルソアルキル化最終生成物（すなわちフェノール類の芳香環上の1つのオルソ位置（2位置）、または2つのオルソ位置（2および6位置）にアルキル置換基を有する置換フェノール類）に対する選択率を最大にするように設定される。

さらに、本発明においては、フェノール類とアルキルアルコール類とからなる原料混合物を予熱器で気化し、これを反応器内へ導入する際に、同時に、水を上記原料混合物とともに、反応器に導入することが好ましい。ここに、水の量は、フェノール類1モル当たり、通常0.5モル以上、好ましくは1～4モルの範囲である。水を導入することによって、触媒の活性をより長く維持できる利点があり、特に工業的に有利である。

本発明において、気相反応におけるフェノール類およびアルキルアルコール類からなる原料混合物の気化ガスと触媒との接触時間は、原料のフェノール類を基準とした液空間速度（LHSV）で表わせば、通常0.01～10 hr^{-1} の範囲である。ここに、「液空間速度」とは、一般的に、気相反応において常用されているように、触媒単位当たり、1時間に供給される原料のフェノール類の液体容積として定義される。この液空間速度は、工業的には、反応条件に応じて適宜変更され、生産速度と触媒寿命との関係から、最適の液空間速度にコントロールされる。

本発明において、上記反応は、通常、大気圧下で行なわれるが、大気圧以上の下でも、あるいは減圧下でも、所望の圧力を採用することができる。また、反応器から出た反応蒸気は、冷却凝縮され、油水分離を行なった後、晶析や蒸留等の通常の単位操作によって、各々の成分に分離、精製される。

発明の効果

本発明によれば、高活性・高選択性で触媒寿命が長く、かつ、従来のフェノール類のオルソアルキル化触媒よりも、さらに触媒寿命が安定しているフェノール類のオルソアルキル化触媒が得られる。

また、上記のような効果を有する触媒を用いるので、オルソアルキル化フェノール類の製造に際して、触媒の再生が必要になるまでの期間が長く、その期間も一定した製造方法が得られる。

実施例

以下に、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例 1

[触媒前駆体成形体の調製]

重質塩基性炭酸マグネシウム 140 g、軽焼マグネシア [協和化学工業 (株) 製、商品名 キョウワマグ 20] 60 g およびシュウ酸マンガン 4.9 g を容量 1 リットルのビーカーに仕込み、十分に混合攪拌した。

次いで、上記のようにして得られた原料混合物 200 g に対して、イオン交換水 150 g を添加した後、混練り・混合を行ない、均質な塊状混合物を得た。

次いで、この塊状混合物を 3 mm φ のダイスを保有した押出成形機に投入して 直径 3 mm のヌードル体を得た。

次いで、このヌードル体を 100℃ の恒温槽に入れて、乾燥した後、破碎整粒機で成形体の大きさを 5 ～ 10 mm のサイズにカットして、7 メッシュの篩に通し、直径 3 mm の触媒前駆体成形体を得た。

得られた触媒前駆体成形体の嵩密度は、0.64 g/ml であり、また、その木屋式デジタル硬度計〔商品名 KHT-20、藤原製作所（株）製〕で測定した圧壊強度（横軸方向）は、4.6 kg であった。

〔触媒前駆体のか焼による触媒の調製と、フェノール類のオルソメチル化〕

下記の実験反応装置を使用して、上記のようにして調製した触媒前駆体の存在下に、m-クレゾールをオルソメチル化して 2,3,6-トリメチルフェノールを製造し、触媒性能を評価した。

実験反応装置は、フェノール類とアルキルアルコール類とからなる原料混合物の予熱器および気化層を備えた反応管と、反応生成物を凝縮捕集する水冷冷却管を備えた受器とから構成されており、反応管底部と水冷冷却管とがステンレス製導管で繋がっている。

この反応管は、直径 1/2 インチ、長さ 40 cm のステンレス鋼管からなり、鉛直方向に伸びるように設置されている。

反応管に、上記の触媒前駆体前駆体 25 ml を装填し、窒素ガスを流速 6000 ml/hr で触媒層に流通させながら、370℃まで昇温した。この温度に 15 分間保った後、この触媒層に、m-ク

レゾールとメチルアルコールと水（モル比 1 / 4 / 3）とからなる混合物を導入した。上記混合物の供給速度は 30.2 g / h r であり、これを液空間速度に換算すれば、1.2 g / c c / h r であり、このとき、m-クレゾール基準の液空間速度（LHSV）は、0.45 g / c c / h r である。この m-クレゾール基準の LHSV は、工業上便利な指標であるので、以下の実施例では、この指標を用いることとする。

m-クレゾールのオルソメチル化反応は、大気圧で行なった。反応温度は、目的生成物である油層中の 2,3,6-トリメチルフェノールの濃度が $65 \pm 1\%$ に維持されるように調整した。上記のようにして得られた反応生成物を静置し、水層を分離した後、油層の一部を分取し、これをガスクロマトグラフィーを用いて分析した。この分析は、定期的（2 時間毎）に行なって、2,3,6-トリメチルフェノールの濃度管理を行なった。すなわち、2,3,6-トリメチルフェノール濃度が $65 \pm 1\%$ 以下になった場合には、反応温度を 1 ~ 2℃ 上昇させる操作を行なった。

このように、触媒の劣化に応じて、反応温度を上昇させながら、500℃ に達するまで反応を継続して、この 500℃ に達するまでの反応時間を触媒寿命の尺度とした（以下、この反応時間を触媒寿命と言う）。また、生成物の組成は、全反応時間にわたる重量%表示による平均値で示した。

また、触媒前駆体成形体をか焼して賦活した触媒は、当初、触媒活性が最も高いので、反応温度を低く設定することができる。そこで、目的生成物の 2,3,6-トリメチルフェノールを油層中に濃度 65

± 1 %にて得ることができる反応当初の反応温度を「反応初期温度」として、以下に示す。

反応結果を第 1 表に示す。

第 1 表

	反応初期温度 [℃]	平均生成物組成 [重量%]				触媒寿命 [時間]
		C	25X	236T	2346T	
実施例 1	4 6 8	2.8	20.5	65.0	1.6	5 9 6

(註) C : m- クレゾール

2 5 X : 2, 5-キシレノール

2 3 6 T : 2, 3, 6-トリメチルフェノール

2 3 4 6 T : 2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノール

[触媒の再生]

反応温度 5 0 0 ℃ で反応液中の 2, 3, 6-トリメチルフェノール濃度が 6 5 ± 1 % 以下になると、窒素雰囲気下で原料混合物のフィードと外部加熱を止めて触媒層の降温操作を行なう。そして、触媒層の温度が 3 5 0 ℃ に達した時点で、窒素ガスの供給を止めて触媒層内へエアーを導入して発熱状況を確認しながら、徐々にデコーキング操作を行なっていく、最終的には触媒層の反応温度 4 5 0 ℃ まで同デコーキング操作を行ない、発熱がないことを確認した後、エアーの導入を止めて窒素ガスを触媒層に供給し、上記と同様に、フェノール類とアルキルアルコール類とからなる原料混合物を予熱器に供給して気化して触媒層で m- クレゾールのオルソアルキル化反応を

行なった。

このようにして再生した触媒の木屋式デジタル硬度計で測定した圧壊強度（横軸方向）は、0.8 kgであった。その結果を第5表に示す。

実施例 2

重質塩基性炭酸マグネシウム 140 g、軽焼マグネシア〔協和化学工業（株）製、商品名 キョウワマグ 20〕 140 g およびシュウ酸マンガン 4.9 g を用いて、実施例 1 と同様にして、直径 3 mm の触媒前駆体成形体を調製した。得られた触媒前駆体成形体を反応器に充填し、実施例 1 と同じ方法にて賦活し、触媒性能を評価した。その結果を第 2 表に示す。なお、得られた触媒前駆体成形体の嵩密度は、0.64 g/ml であり、また、その木屋式デジタル硬度計で測定した圧壊強度（横軸方向）は、9.1 kg であった。

第 2 表

	反応初期温度 [℃]	平均生成物組成 [重量%]				触媒寿命 [時間]
		C	25X	236T	2346T	
実施例 2	472	3.0	19.9	65.1	1.7	513

（註）C：m-クレゾール

25X：2,5-キシレノール

236T：2,3,6-トリメチルフェノール

2346T：2,3,4,6-テトラメチルフェノール

また、実施例 1 と同様にして再生した触媒の木屋式強度計で測定した圧壊強度（横軸方向）は、2.1 kg であった。その結果を第 5 表に示す。

実施例 3

重質塩基性炭酸マグネシウム 60 g、軽焼マグネシア〔協和化学工業（株）製、商品名 キョウワマグ 20〕 140 g およびシュウ酸マンガン 2.1 g を用いて、実施例 1 と同様にして、直径 3 mm の触媒前駆体成形体を調製した。得られた触媒前駆体成形体を反応器に充填し、実施例 1 と同じ方法にて賦活し、触媒性能を評価した。その結果を第 3 表に示す。なお、得られた触媒前駆体成形体の嵩密度は、0.72 g/ml であり、また、その木屋式デジタル硬度計で測定した圧壊強度（横軸方向）は、9.9 kg であった。

第 3 表

	反応初期温度 [℃]	平均生成物組成 [重量%]				触媒寿命 [時間]
		C	25X	236T	2346T	
実施例 3	472	3.1	20.0	64.7	1.9	408

（註）C : m- クレゾール

25X : 2,5-キシレノール

236T : 2,3,6-トリメチルフェノール

2346T : 2,3,4,6-テトラメチルフェノール

また、実施例 1 と同様にして再生した触媒の木屋式デジタル硬度計で測定した圧壊強度（横軸方向）は、2.5 kg であった。その結果を第 5 表に示す。

比較例 1

軽焼マグネシウム〔協和化学工業（株）製、商品名 キョウワマ

グ 2 0] 2 0 0 g およびリン酸マンガ 0 . 1 5 g を用いて、実施例 1 と同様に、直径 3 mm の触媒前駆体成形体を調製した。得られた触媒前駆体成形体を反応器に充填し、実施例 1 と同じ方法にて賦活し、触媒性能を評価した。その結果を第 4 表に示す。なお、得られた触媒前駆体成形体の嵩密度は、1 g / m l であり、また、その木屋式デジタル硬度計で測定した圧壊強度（横軸方向）は、9 . 3 k g であった。

第 4 表

	反応初期温度 [℃]	平均生成物組成 [重量%]				触媒寿命 [時間]
		C	25X	236T	2346T	
比較例 1	4 7 9	2. 2	20. 6	64. 8	1. 9	3 0 8

(註) C : m- クレゾール

2 5 X : 2, 5-キシレノール

2 3 6 T : 2, 3, 6-トリメチルフェノール

2 3 4 6 T : 2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノール

また、実施例 1 と同様に再生した触媒の木屋式デジタル硬度計で測定した圧壊強度（横軸方向）は、1 . 6 k g であった。その結果を第 5 表に示す。

第5表

	a/b (重量比)	触 媒	2, 3, 6-トリメチルフェノール濃度65%		触媒の圧壊強度 (横軸方向) [kg]
			反応初期温度 [°C]	触媒寿命 [hrs]	
実施例 1	7/3	新品	468	596	—
		再生品	481	359	0.8
実施例 2	5/5	新品	472	513	—
		再生品	482	383	2.1
実施例 3	3/7	新品	472	408	—
		再生品	477	380	2.5
比較例 1	0/10	新品	479	308	—
		再生品	485	273	1.6

(註1) a：重質塩基性炭酸マグネシウム、b：軽焼マグネシア。

(註2) 再生品：1回目の再生品。

(註3) 圧壊強度：再生した触媒の存在下にm-クレゾールのオルソメチル化反応を行なった後に抜き取った直径3 mmの触媒について木屋式デジタル硬度計で測定した。

請求の範囲

1. 塩基性炭酸マグネシウム（a）および酸化マグネシウム（b）を含有し、かつ塩基性炭酸マグネシウム（a）と酸化マグネシウム（b）との混合重量比（(a)/(b)）が20/80～80/20の範囲にある触媒前駆体をか焼してなることを特徴とするフェノール類のオルソアルキル化触媒。
2. 前記塩基性炭酸マグネシウム（a）が重質炭酸マグネシウムであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のフェノール類のオルソアルキル化触媒。
3. 前記酸化マグネシウム（b）が軽焼マグネシアであることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のフェノール類のオルソアルキル化触媒。
4. 前記触媒前駆体は、シュウ酸マンガン（c）が、塩基性炭酸マグネシウム（a）および酸化マグネシウム（b）の合計100重量％に対して、0.1～10重量％の量で用いられることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のフェノール類のオルソアルキル化触媒。
5. 前記触媒前駆体を、成形し、分子状酸素の不存在下に、300～500℃の温度でか焼してなることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のフェノール類のオルソアルキル化触媒。
6. 前記アルキル化触媒の触媒表面積が25～500 m²/gの範囲にあることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載のフェノール類のオルソアルキル化触媒。

7. 請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のオルソアルキル化触媒の存在下に、フェノール類とアルキルアルコール類とを気相反応させることにより、オルソアルキル化フェノール類を製造することを特徴とするオルソアルキル化フェノール類の製造方法。

要 約 書

本発明のフェノール類のオルソアルキル化触媒は、塩基性炭酸マグネシウム（a）、酸化マグネシウム（b）および必要に応じシュウ酸マンガンを含み、かつ塩基性炭酸マグネシウム（a）と酸化マグネシウム（b）との混合重量比（a）/（b）が20／80～80／20の範囲にある触媒前駆体をか焼してなる。また、本発明のオルソアルキル化フェノール類の製造方法では、上記オルソアルキル化触媒の存在下に、フェノール類とアルキルアルコール類とを気相反応させてオルソアルキル化フェノール類を製造する。

本発明によれば、高活性・高選択性で触媒寿命が長く、かつ、従来のフェノール類のオルソアルキル化触媒よりも、さらに触媒寿命が安定しているフェノール類のオルソアルキル化触媒が得られる。また、上記のような効果を有する触媒を用いるので、オルソアルキル化フェノール類の製造に際して、触媒の再生時期が長く、その時期も一定した製造方法が得られる。

P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

REC'D 06 JAN 2000

WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 S F-643	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 9 9 / 0 5 2 7 3	国際出願日 (日.月.年) 2 8 . 0 9 . 9 9	優先日 (日.月.年) 2 8 . 0 9 . 9 8
出願人 (氏名又は名称) 東 充 廣		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

本発明のフェノール類のオルソアルキル化触媒は、塩基性炭酸マグネシウム (a)、酸化マグネシウム (b) および必要に応じシュウ酸マンガンを含有し、かつ、塩基性炭酸マグネシウム (a) と酸化マグネシウム (b) との混合比 ((a) / (b)) が 20/80 ~ 80/20 の範囲にある触媒前駆体をか焼したものである。また、本発明のオルソアルキル化フェノール類の製造方法は、上記オルソアルキル化触媒の存在下に、フェノール類とアルキルアルコール類とを気相反応させてオルソアルキル化フェノールを製造する方法である。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ B01 J 21/10, B01 J 23/34, C07 C 37/16, C07 B 61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ B01 J 21/00-38/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 7-265710, A, (本州化学工業株式会社) 17. 10月. 1995 (17. 10. 9 5) 全文参照, (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 12. 99

国際調査報告の発送日

28.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美祝

4 G 9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416